

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2000-128698

(P2000-128698A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>7</sup> (参考)
C 3 0 B 29/22		C 3 0 B 29/22	Z 3 K 0 0 7
H 0 1 B 1/08		H 0 1 B 1/08	4 G 0 7 7
5/14		5/14	A 5 G 3 0 1
13/00	5 0 3	13/00	5 0 3 B 5 G 3 0 7
H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	5 G 3 2 3
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-301368

(22) 出願日 平成10年10月22日 (1998. 10. 22)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 村山 公正

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 3K007 AB06 AB11 CA01 CB01 FA01

4G077 AA03 AA07 BB10 DA02 EA02

EF01

5G301 CA02 CA23 CA30 CD03 CE01

5G307 FA01 FA02 FB01 FC02

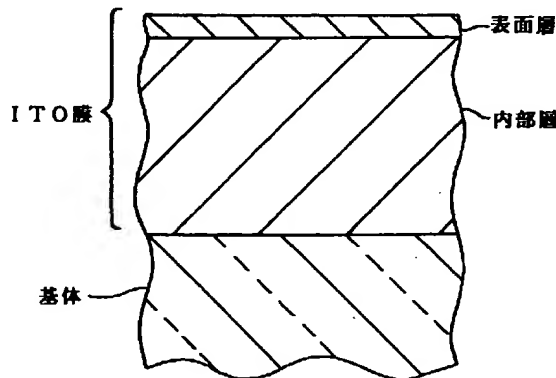
5G323 BA01 BB05

(54) 【発明の名称】 ITO材、ITO膜及びその形成方法、並びにEL素子

(57) 【要約】

【課題】 ITO膜の比抵抗及び面粗度を小さくすることと、EL素子を長寿命でかつ消費電力の小さいものとする。

【解決手段】 ITO膜を、各結晶の結晶面が膜の厚さ方向に配向した内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ層の厚さが小さい表面層とで構成する。このITO膜では、内部層及び表面層のシート抵抗が小さいため、膜全体としてもシート抵抗が小さい。また、表面層の面粗度は小さいものとなる。このITO膜を使用したEL素子は、劣化しにくいため長寿命となる。また、電極層で消費される電力が小さいものとなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO材において、各結晶の(400)面が一方向に配向していることを特徴とするITO材。

【請求項2】  $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO膜において、各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面をもたず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されていることを特徴とするITO膜。

【請求項3】 前記内部層では、各結晶の(400)面が膜の厚さ方向に配向している請求項2に記載のITO膜。

【請求項4】  $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなり、かつ各結晶の該立方晶構造における少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されているITO膜を基体上に形成する方法であって、インジウムが含まれる蒸気状のインジウム含有粒子と、スズが含まれる蒸気状のスズ含有粒子とをそれぞれ発生させ、前記基体の表面温度をガラス軟化温度またはその近傍の温度で保持した状態で、該インジウム含有粒子及びスズ含有粒子を酸素とともに該基体上に堆積させて前記内部層を形成する内部層形成工程と、前記インジウム含有粒子と前記スズ含有粒子とをそれぞれ任意の手段で発生させ、前記基体の表面温度を常温で保持した状態で、該インジウム含有粒子及び該スズ含有粒子を酸素とともに該内部層の表面上に堆積させて前記表面層を形成する表面層形成工程と、からなることを特徴とするITO膜の形成方法。

【請求項5】 基体上に設けられ、互いに対向する一対の少なくとも一方が透明な電極層と、該電極層の間に介設される発光層とから構成されるEL素子であって、前記透明な電極層は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなり、かつ各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されているITO膜を少なくとも表面部に備えていることを特徴とするEL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 ITO膜などの材料に用いることのできるITO材と、有機EL素子などのEL素子や、エレクトロクロミック素子(EC素子)、液晶など

の電極に用いることのできるITO膜と、ディスプレイパネルなどの光表示装置に用いることのできるEL素子とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ITO(インジウム・ティン・オキシド)は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつC-rare earth oxide型構造またはbixbyite型構造と呼ばれる立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶に、Snが固溶されてなる物質である。このITOは、無色透明である上に導電性に優れる。そのため、EL素子や、EC素子、液晶などの発光素子では、素子の発光を視認する側の電極としてITO膜が多く用いられている。

【0003】これらの発光素子の電極としてITO膜を用いる場合、比抵抗の大きなITO膜を用いると、発光素子の使用中にITO膜で消費される電力が大きなものとなってしまふ。その結果、発光素子の使用にかかるコストが大きなものとなってしまふ。そのため、発光素子においては、比抵抗の小さいITO膜が求められており、その材料となるITO材が求められている。

【0004】従来より、ITO膜の形成方法として、スパッタリング法などの物理蒸着法(PVD)によって形成する方法や、特開平10-147769号公報で開示されているように、アルコキシドを利用して形成する方法などが知られ、膜全体が均質になるように形成されている。しかし、従来のITO膜の形成方法では、例えばスパッタリング法による形成方法において、基体の温度(成膜温度)を高くしてITO膜を形成すると、そのITO膜の比抵抗は比較的小さなものとなるが、ITO膜の表面にクレーター状の突出部が複数にかつ複雑な配置形態で生じて、その面粗度が大きくなってしまふことが知られている。このように面粗度の大きなITO膜をEL素子に用いると、図4に示すように、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層などから構成されるEL層に対して、ITO膜の表面に突出した突出部から集中的に電流が流れてしまふ。このように電流が局所的に多量に流れることによって、EL素子が劣化してしまふことがある。その結果、EL素子の寿命が低下してしまふ。

【0005】そこで、ITO膜の表面を研磨してその面粗度を小さくすることが考えられる。しかし、ITO膜の表面を平滑に研磨することは非常に手間がかかり、ITO膜の製造コストが大きなものとなってしまふ。特に、微細にかつ複数形成されたITO膜においては、その表面を平滑に研磨することは極めて困難である。また、ITO膜の磨き捨てられる部分を余分に形成する必要があるとともに、磨き捨てられたものを再生することが難しいなど、ITO膜の生産性が低いものとなってしまふ。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、比抵抗の小さいITO材を提

供することを第1の課題とする。また、比抵抗が小さく、かつ面粗度の小さいITO膜を提供することを第2の課題とする。さらに、比抵抗が小さく、かつ面粗度の小さいITO膜を容易に形成することのできるITO膜の形成方法を提供することを第3課題とする。一方、長寿命でかつ消費電力の小さいEL素子を提供することを第4の課題とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の請求項1に記載のITO材は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO材において、各結晶の(400)面が一方方向に配向していることを特徴とする。

【0008】上記課題を解決する本発明の請求項2に記載のITO膜は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO膜において、各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されていることを特徴とする。

【0009】上記課題を解決する本発明の請求項3に記載のITO膜は、請求項2に記載のITO膜において、前記内部層では、各結晶の(400)面が膜の厚さ方向に配向していることを特徴とする。上記課題を解決する本発明のITO膜の形成方法は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなり、かつ各結晶の該立方晶構造における少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されているITO膜を基体上に形成する方法であって、インジウムが含まれる蒸気状のインジウム含有粒子と、スズが含まれる蒸気状のスズ含有粒子とをそれぞれ発生させ、前記基体の表面温度をガラス軟化温度またはその近傍の温度で保持した状態で、該インジウム含有粒子及びスズ含有粒子を酸素とともに該基体上に堆積させて前記内部層を形成する内部層形成工程と、前記インジウム含有粒子と前記スズ含有粒子とをそ

\*れぞれ任意の手段で発生させ、前記基体の表面温度を常温で保持した状態で、該インジウム含有粒子及びスズ含有粒子を酸素とともに該内部層の表面上に堆積させて前記表面層を形成する表面層形成工程と、からなることを特徴とする。

【0010】上記課題を解決する本発明の請求項5に記載のEL素子は、基体上に設けられ、互いに対向する一対の少なくとも一方が透明な電極層と、該電極層の間に介設される発光層とから構成されるEL素子であって、前記透明な電極層は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなり、かつ各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されているITO膜を少なくとも表面部に備えていることを特徴とする。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のITO材、ITO膜及びその形成方法、並びにEL素子について、請求項ごとにそれぞれの実施の形態を以下に説明する。

(請求項1に記載のITO材)本発明者は、スパッタリング法によって、In及びSnが所定の割合で含まれるIn-Sn合金よりなるターゲットを用い、酸素が含まれる雰囲気中でスパッタリングを行うことにより所定の基体上にITO膜を形成する際に、基体の温度(成膜温度)、膜厚、ターゲットの密度、成膜がなされる雰囲気に含まれる酸素量など諸条件を様々に変えてITO膜をそれぞれ形成した。

【0012】得られた各ITO膜について、X線回折法(ディフラクトメーター法)により構造解析を行った。その結果、各ITO膜は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなることがわかった。また、各結晶の(222)面、(400)面、(440)面、(622)面及び(800)面の回折ピークがそれぞれ大きく現れることもわかった。この構造解析の結果から、各結晶面の強度比を求め、数式1で定義される(400)面の配向度 $F(400)$ を計算した。

#### 【0013】

【数1】

$$\text{配向度}(\%) : F(400) = \frac{P(400) - P_0(400)}{1 - P_0(400)} \times 100$$

$$\text{測定した強度比} : P(400) = \sum I(400) / \sum I(hk\ell)$$

$$\text{無配向試料の理論強度比} : P_0(400) = \sum I_0(400) / \sum I_0(hk\ell)$$

$$\sum I(400) = I(400) + I(800)$$

$$\sum I(hk\ell) = I(222) + I(400) + I(440) + I(622) + I(800)$$

【0014】なお、配向度 $F(400)$ が大きいほど、※する法線方向)に配向していると言える。また、 $F(400)$ が0%においては、各結晶の(400)面が膜の厚さ方向(基体の表面に対

ダムな方向に向いており（無配向）、負の値では、膜の厚さ方向以外の方向に配向していると言える。一方、各ITO膜の比抵抗を4端子法により測定し、配向度F（400）とその比抵抗との関係をそれぞれ調べた。その結果、図5に示すように、配向度F（400）が大きいITO膜ほど、その比抵抗が小さくなることを発見した。

【0015】図5に示される試料1及び試料2について、それらのX線回折図を6及び図7に例示する。なお、結晶面を示していないピークは、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶などによるものである。これらのX線回折図からも、（400）面の配向性が高いITO膜ほど比抵抗が小さいことは一目瞭然である。本発明者は、以上の発見から、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO材において、各結晶の（400）面を一方に配向させることにより、その比抵抗を低くすることができることを見出した。

【0016】また、本発明者は、特に成膜温度を250℃以上にしてITO膜を形成することにより、各結晶の（400）面の配向度を大きくできることも見出した。さらに、成膜雰囲気中の酸素含有量を増大させることにより、図8に示すように、各結晶の（400）面の面間隔のずれ量が小さくなるとともに、ここでは図示しないが、そのずれ量が小さいITO材ほど比抵抗が小さくなることも見出した。各結晶の（400）面の面間隔のずれ量が小さいITO材ほど比抵抗が小さくなる理由としては、各結晶の（400）面が互いに容易に揃って配置されることが考えられる。なお、ここで言う面間隔のずれ量とは、図9に示されるずれの大きさのことを意味する。その面間隔のずれ量は、分析測定して得ることができる。

【0017】本発明のITO材は、以上の知見に基づいてなされたものである。各結晶の（400）面が一方に配向していると、比抵抗が小さくなる理由については明らかになっていないが、（400）面の配向が結晶化度に対して支配的な要因となっており、結晶化度が高いほどITO材の比抵抗を小さくしていることが考えられる。

【0018】本発明では、図4で示したように、配向度F（400）が80%以上の値で $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の極めて小さい比抵抗が得られ、特にその値が73.5%では $1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を得ることができる。本発明のITO材の用途は特に限定されるものではない。その使用形態としては、バルク材として使用してもよいし、膜材として使用してもよい。特に、後者では、EL素子や、EC素子、液晶などの発光素子の透明な電極層として用いることができる。

【0019】本発明のITO材は、その形成方法で特に限定されるものではないが、例えばスパッタリング法に

よって、In及びSnが所定の割合で含まれるIn-Sn合金よりなるターゲットを用い、酸素が含まれる雰囲気中でスパッタリングを行うことにより所定の基体上にITO膜を形成することができる。ただし、この形成方法では、上記のように成膜温度、膜厚、ターゲットの密度、成膜雰囲気中の酸素含有量をそれぞれ適切に選択する必要がある。

【0020】この場合、成膜温度を250℃以上にすることが好ましい。このように成膜温度を選択することにより、上述したように各結晶の（400）面の配向度を大きくすることができ、ITO材の比抵抗を極めて小さくすることができる。また、膜厚を100nm以上にすることが好ましい。このように膜厚を選択することにより、ITO材を構成する結晶を十分に成長させることができる。

【0021】さらに、ターゲット密度を92%以下にすることが好ましい。このように、ターゲット密度を小さくすることにより、スパッタされたターゲット粒子をターゲットの他の原子から影響を受けないように基体方向へ飛ばすことができる。その結果、各結晶の（400）面の配向度を大きくして結晶成長させることができ、ITO材の比抵抗を極めて小さくすることができる。

（請求項2に記載のITO膜）本発明のITO膜は、内面層及び表面層が次のように機能するため、シート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなものとなる。

【0022】内部層においては、各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向しているため、結晶化度が大きく、比抵抗が小さなものとなる。その結果、内部層のシート抵抗は小さなものとなる。ところで、立方晶構造における少なくとも一種の結晶面が配向したITO膜では、表面にクレーター状の突出部が複数でかつ複雑な配置形態で生じ、面粗度が大きくなることが知られている。一方、各結晶が膜の厚さ方向に配向した面を持たないITO膜の表面は、クレーター状の突出部が形成されず、平滑であることが知られている。本発明のITO膜の表面層においては、各結晶が膜の厚さ方向に配向した面を持たないため、表面層の表面の面粗度が小さなものとなる。

【0023】また、表面層は、その各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面をもたないため、その比抵抗は大きなものとなる。しかし、表面層は、内部層に比べて小さい層の厚さをもつ。シート抵抗は層の厚さに反比例するため、比抵抗が大きくともそのシート抵抗は小さなものとなる。従って、本発明のITO膜では、内部層及び表面層のシート抵抗がともに小さく、かつ表面層の表面の面粗度が小さいため、膜全体としてシート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなものとなる。

【0024】本発明のITO膜を発光素子の電極層として用いれば、膜のシート抵抗が小さいゆえに、その消費電力を小さなものとすることができる。また、面粗度

が小さいがゆえに、膜の表面全体から均質に電流を流すことができ、電流が局所的に多量に流れることによるEL素子の劣化を防止することができる。その結果、EL素子の寿命を長いものとすることができる。

【0025】内部層において、配向している結晶面の種類は特に限定されるものではない。一種だけ膜の厚さ方向に配向していてもよいし、2種以上が配向していてもよい。また、内部層の厚さについては特に限定されるものではない。表面層の厚さについては、内部層の厚さより小さい他は特に限定されるものではないが、膜全体の10~20%の厚さをもつことが好ましい。このように表面層の厚さを選択することにより、表面層のシート抵抗を十分に小さなものとすることができる。

【0026】内部層の形成方法については特に限定されるものではないが、スパッタリング法などのPVD法によって形成することができる。スパッタリング法を用いる場合、成膜温度、ターゲットの密度、成膜雰囲気中の酸素含有量などをそれぞれ適切に選択して、各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向するように形成する必要がある。

【0027】表面層の形成方法についても特に限定されるものではないが、スパッタリング法などのPVD法によって形成することができる。スパッタリング法を用いる場合、成膜温度、ターゲットの密度、成膜雰囲気中の酸素含有量、成膜速度及び成膜時間などをそれぞれ適切に選択して、各結晶が膜の厚さ方向に配向した面を持たないように形成する必要がある。

【0028】本発明のITO膜では、内部層及び外部層の形成方法は同一である必要はない。例えば、スパッタリング法によって、基体の表面温度を適切な温度で保持しながら内部層を形成し、続いて、前述したアルコキシドを用いた方法によって、成膜温度を適温に保って表面層を形成することもできる。本発明のITO膜は、特にスパッタリング法を用いれば、図1に示すように、基体上に内部層と表面層とを容易にかつ短時間で順に連続して形成することができる。

【0029】また、表面層を形成する際に、表面層にIn、Sn及び酸素以外の元素をドーピングしたり、またはその元素を含む物質を添加することにより、各結晶が膜の厚さ方向に配向した面を持たないように形成してもよい。また、この添加物には、比抵抗及び面粗度以外の膜特性を改善または付与するものを用いてもよい。

(請求項3に記載のITO膜) 本発明のITO膜では、内部層の各結晶の(400)面がITO膜の厚さ方向に配向しているため、請求項1に記載のITO材でその理由を述べたように、内部層の比抵抗が極めて小さなものとなる。そのため、内部層のシート抵抗は極めて小さなものとなる。

【0030】従って、本発明のITO膜では、請求項2に記載のITO膜と同様に面粗度が小さなものとなる上

に、シート抵抗が極めて小さなものとなる。本発明のITO膜を発光素子の電極層として用いれば、膜のシート抵抗が極めて小さいがゆえに、その消費電力を極めて小さなものとすることができる。また、請求項2に記載のITO膜と同様に、面粗度が小さいがゆえに、膜の表面全体から均質に電流を流すことができ、電流が局所的に多量に流れることによるEL素子の劣化を防止することができる。その結果、EL素子の寿命を長いものとすることができる。

10 (請求項4に記載のITO膜の製造方法) 本発明者は、スパッタリング法によって、In及びSnが所定の割合で含まれるIn-Sn合金よりなるターゲットを用いて酸素が含まれる雰囲気中でスパッタリングを行うことにより、インジウムが含まれる蒸気状のインジウム含有粒子(In含有粒子)と、スズが含まれる蒸気状のスズ含有粒子(Sn含有粒子)とを酸素とともに所定の温度で保持された基体の表面上に堆積させてITO膜を形成した。このとき、基体の表面温度を100℃、200℃、300℃及び400℃の各温度で保持して、4種類のITO膜を形成した。

20 【0031】こうして形成された各ITO膜の比抵抗をそれぞれ測定した結果、図10に示すように、基体の表面温度が増加するにつれてITO膜の比抵抗が小さくなることが見出された。また、図11に示すように、ITO膜の比抵抗が大きくなるにつれて、ITO膜の面粗度が小さくなることが見出された。さらに、図12に示すように、ITO膜の面粗度が大きくなるにつれて、そのITO膜を電極層として用いたEL素子の輝度の半減時間が低下していくことが見出された。本発明のITO膜の形成方法は、これらの知見に基づいてなされたものである。

【0032】本発明のITO膜の形成方法では、比抵抗の小さい内部層と、比抵抗は大きい面粗度の小さい表面層とから構成されるITO膜が形成される。内部層では、その比抵抗が小さいため、層の厚さに関係なくシート抵抗は小さなものとなる。表面層では、その比抵抗が大きい、内部層に比べて層の厚さが小さいためシート抵抗は小さなものとなる。

40 【0033】従って、本発明のITO膜の形成方法では、内部層及び表面層のシート抵抗がともに小さく、かつ表面層の表面の面粗度が小さいITO膜、すなわち膜全体としてシート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなITO膜が形成される。内部層形成工程において、比抵抗の小さな内部層が形成される理由については、次のように考えられる。

50 【0034】In含有粒子とSn含有粒子とが酸素とともに基体上に堆積するにつれて、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶にSnが固溶した結晶が多結晶として形成される。このとき、基体の表面温度がガラス軟化温度(480~520℃)またはその近傍の温度に保持されているため、In含有粒

子及びSn含有粒子の堆積面はガラス軟化温度またはその近傍の温度にある。このとき、各結晶は、立方晶構造における少なくとも一種の結晶面、特に(400)面が容易に配向して成長することができる。そのため、内部層の比抵抗が小さくなるものと考えられる。しかし、このとき形成される内部層の表面には、クレーター状の突出部が複数にかつ複雑な配置形態で生じ、内部層の表面の面粗度を大きくしてしまう。

【0035】一方、表面層形成工程において、面粗度の小さな表面層が形成される理由については、明確にはわかっていないが、次のように考えられる。表面層形成工程においては、基体の表面温度が常温に保持されているため、内部層を介してIn含有粒子及びSn含有粒子の堆積面が常温に保持されている。このとき、多結晶として形成される各結晶は、常温では少なくとも一種の結晶面が配向して成長することが難しい。このとき形成される表面層の表面には、クレーター状の突出部が形成されにくい。従って、内部層の表面に生じたクレーター状の突出部が表面層によって埋められてしまうととも、表面層の表面にもクレーター状の突出部が生じることがない。そのため、表面層の面粗度が小さくなると考えられる。

【0036】以上の理由により、膜全体としてシート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなITO膜が形成されるものと考えられる。また、本形成方法では、内部層形成工程において、基体の表面温度をガラス軟化温度またはその近傍の温度に保持して内部層を形成するため、次の効果も得ることができる。

【0037】基体の表面温度をガラス軟化温度またはその近傍の温度に保持してIn含有粒子とSn含有粒子とを堆積させると、その結果形成される内部層と基体との境界面における結合性が高くなる。その結果、内部層が基体に密着性良く形成される。従って、本形成方法では、基体に対して密着性に優れたITO膜を形成することができる。

【0038】基体の種類については特に限定されるものではなく、透明ガラスや透明樹脂などが挙げられる。基体の表面形状及びその表面粗さについても特に限定されるものではないが、平らでかつ平滑性の高い基体を用いることが好ましい。蒸気状のIn含有粒子の粒子形態は特に限定されるものではなく、Inの単原子、Inクラスター、酸化インジウム分子、Sn原子との複合粒子などが挙げられる。蒸気状のSn含有粒子の粒子形態も特に限定されるものではなく、Snの単原子、Snクラスター、酸化スズ分子、インジウム原子との複合粒子などが挙げられる。

【0039】蒸気状のIn含有粒子及びSn含有粒子を発生させる手段についても特に限定されるものではなく、公知の発生手段を用いることができる。その発生手段として、インジウム及び酸化インジウムの少なくとも

一方を含むIn源と、スズ及び酸化スズの少なくとも一方を含むSn源とをそれぞれ用意して、それらのIn源及びSn源からそれぞれ物理的に蒸気状のIn含有粒子及びSn含有粒子を発生させる手段が挙げられる。例えば、In源及びSn源の少なくとも一方を適当な温度で加熱して蒸発させる方法や、適当なスパック粒子を用いてIn源及びSn源の少なくとも一方をスパックする方法が挙げられる。いずれの方法においてもIn源及びSn源を一緒のものとすることができる。

10 【0040】なお、In源及びSn源の少なくとも一方に酸化物が含まれているときには、成膜雰囲気中に酸素を含ませなくてもITO膜を形成することが理論的には可能であるが、実際的には、形成される膜に十分な量の酸素を含ませることができないことが多い。そのため、In源及びSn源ともに酸化物が含まれている場合であっても、成膜雰囲気中に酸素を含有させて、In含有粒子及びSn含有粒子を雰囲気中の酸素とともに基体上に堆積させることが好ましい。

20 【0041】基体の表面温度の制御方法は特に限定されるものではなく、公知の制御方法を用いることができるが、例えば、抵抗加熱式のヒータなどを用い、ITO膜が形成される基体の反対側の面から加熱温度を適切に制御しながら加熱することにより、基体の表面温度を制御することができる。また、内部層及び外部層の形成方法は同一である必要はない。

30 【0042】さらに、In含有粒子及びSn含有粒子を酸素とともに堆積させる速度(成膜速度)も、内部層及び表面層のいずれにおいても特に限定されるものではない。一方、本形成方法では、内部層形成工程と表面層形成工程の間に、基体の表面温度をガラス軟化温度またはその近傍の温度から常温に連続的または段階的に低下させながら、前記インジウム含有粒子及び前記スズ含有粒子を酸素とともに内部層の表面上に堆積させることにより、図2に示すような中間層を形成することが好ましい。このように中間層を形成することにより、内部層と表面層との密着性を向上させることができる。

40 (請求項5に記載のEL素子)本発明のEL素子では、透明な電極層の少なくとも表面部に、シート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなITO膜が備えられているため、その透明な電極層の消費電力を小さなものとすることができる。また、その電極層の面粗度が小さいがゆえに、膜の表面全体から均質に電流を流すことができ、電流が局所的に多量に流れることによるEL素子の劣化を防止することができる。その結果、EL素子の寿命を長いものとすることができる。

50 【0043】基体の材質及び形状は特に限定されるものではない。基体には、ガラスよりなる基体を用いられることが多いが、合成樹脂よりなる基体を用いることもできる。また、基体は一般に透明なものが用いられるが、他方の電極層を透明な材料からなるものとすれば、基体

には不透明なものを用いることができる。また、基体の形状については、EL素子が形成される表面が平らな形状のものを用いることが好ましい。

【0044】EL素子の各層は、その材質で特に限定されるものではなく、公知の材料を用いて構成することができる。なお、以下では、基体上に（発光層より基体の表面側に）に形成される一方の電極層を第1電極層と呼び、発光層上に形成される他方の電極層を第2電極層と呼ぶことにする。透明な基体を用い、発光層で発光した光を基体を通じて放光させる場合には、第1電極層を透明な電極層とする必要がある。一方、第2電極層を透明な電極層として、発光層で発光した光を第2電極層を通じて放光させてもよい。なお、この場合には、第1電極層を不透明な導電性金属から形成してもよい。

【0045】本発明のEL素子では、透明な電極層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ の組成を有し、かつ立方晶構造を有する $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶にSnが固溶されている多結晶からなるITO膜において、各結晶の少なくとも一種の結晶面が膜の厚さ方向に配向している内部層と、各結晶が膜の厚さ方向に配向した結晶面を持たず、かつ該内部層に対して層の厚さの小さい表面層とから構成されているITO膜を備えるものである。

【0046】透明な電極層は、このような構成のITO膜のみからなるものであってもよいし、他の構成（材質）のITO膜を合わせ持つものであってもよい。さらに、AZO（Al添加ZnO）、 $\text{SnO}_2$ などのITO膜以外の透明導電膜を合わせ持つものであってもよい。いずれにおいても、請求項5に記載されているITO膜（その表面層）が表面部に配置されるように構成する。

【0047】なお、請求項5に記載されているITO膜以外のITO膜や、ITO膜以外の透明導電膜は、スパッタリング法によって形成することができる。一方、不透明な導電性金属としては、Mg-Ag合金、Alなどの導電性金属が挙げられる。これらの導電性金属からなる不透明な電極層は、蒸着法やスパッタリング法などによって形成することができる。

【0048】発光層の材料も特に限定されるものではなく、公知の材料から形成することができる。その材質は、有機質及び無機質のいずれであっていてもよい。特に、有機質の発光層とする場合には、正孔輸送層と、正孔輸送層上に形成された有機発光層と、有機発光層上に形成された電子輸送層とから構成することができる。いずれの層も公知の材料から形成することができる。例えば、正孔輸送層には、トリフェニルジアミン誘導体などの第3級アミン誘導体や、MTDATAなどより形成することができる。有機発光層には、トリスキノリノアルミニウム錯体や、TPDなどより形成することができる。電子輸送層には、ポリシランや、 $\text{Be b q}_2$ などより形成することができる。これら発光層の各層は、真空蒸着法、

グ法、スピンコーティング法、有機分子線エビタキシ法などの成膜方法を用いてそれぞれ形成することができる。

【0049】なお、発光層が熱に弱い場合、第2電極層の形成方法として、スパッタリング法など高温が発光層に作用する成膜方法は適さない。従って、この場合の第2電極層の形成方法には、蒸着法など、高温が発光層に作用することのない成膜方法を用いることが好ましい。

【0050】

10 【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

（実施例1）

〔ITO膜の形成〕本実施例では、図1で示したように、内部層及び表面層とからなるITO膜を、スパッタリング法によりガラス基板上に以下のようにして形成した。

【0051】本実施例で使用した成膜装置には、高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用した。そのターゲットには、In及びSnが所定の割合で含まれるIn-Sn合金よりなるものを用いた。また、この成膜装置には、真空チャンバー内のガスを排気することのできる排気系と、真空チャンバー内に所定のガスを導入することのできるガス導入系とがそれぞれ設けられている。排気系は、真空チャンバー内を $10^{-6}$  Paの真空度に真空引きすることのできる真空ポンプにより構成されている。この排気系により、真空チャンバー内の不純物ガスを排気することができる。ガス導入系は、Arガス、またはArガスに $\text{O}_2$ ガスを所定の割合で混合した混合ガスを任意の流量で導入することができる。

30 【0052】ターゲットの上方の所定の位置にガラス基板を固定できる基板固定台を設けた。この基板固定台には、台上に設置された基板をガラス軟化温度で加熱できる加熱手段と、加熱された基板を常温に冷却できる冷却手段とがそれぞれ設けられている。加熱手段には、抵抗加熱式のヒータを用いた。また、冷却手段には、冷却管に冷却水が流される冷却装置を用いた。基板温度は熱電対を用いて測定した。

40 【0053】なお、基板固定台には、所定の高周波電力を印加することができる電力印加手段が設けられている。チャンバー内にArガスが所定の真空度で導入された状態で、基板固定台に高周波電力を印加することにより、高周波放電を起こすことができる。この高周波放電により、基板固定台上に固定された基板の表面がアルゴンエッチングされる。

50 【0054】本実施例では、以上の次の手順でITO膜を形成した。まず、所定の形状及び所定サイズをもつガラス基体を用意し、それをエタノール中で超音波に曝して、その表面を脱脂洗浄した。こうして超音波洗浄したガラス基体を基板固定台に設置した後、基板固定台の加熱手段によりガラス基板をガラス軟化温度に加熱した。



【0055】続いて、排気系によって真空チャンバー内を $10^{-6}$  Paの真空度まで排気した後、ガス導入系によって真空チャンバー内にArガスを導入して、真空チャンバー内の真空度を $10^{-4}$  Paとし、基体固定台に所定の電力をかけて高周波放電を起こさせた。このとき発生した高エネルギーのArイオンにより基板の表面がエッチングされ、基体の表面に存在する微小な不純物（超音波洗浄によっても除去されなかったものや、超音波洗浄後に付着したものなど）が除かれた。

【0056】こうしてガラス基板の表面をエッチングした後、真空チャンバー内にArガスに $O_2$ ガスを所定の割合で混合した混合ガスを導入して、真空チャンバー内の真空度を $10^{-3}$  Paとした。次いで、図13に示すように、加熱手段により基板の表面温度をガラス軟化温度に昇温させた後、ターゲットに所定の高周波電力を印加して高周波放電を所定の時間起こさせた。この高周波放電によりターゲットがスパッタされて、インジウムが含まれる蒸気状のIn含有粒子と、スズが含まれる蒸気状のSn含有粒子とが酸素とともにガラス基板の表面上に堆積した。その結果、内部層が、 $0.1\mu\text{m}$ の厚さ（ITO膜の所望の膜厚に対して80～90%の厚さ）で形成された。

【0057】なお、この内部層と同じ条件で形成したITO膜について、X線回折により構造解析を行った結果、ここでは図示しないが、図6に示したX線回折図とほぼ同じX線回折図が得られた。引き続いて、図13に示したように、冷却手段によりガラス基板を常温に冷却し、ガラス基板の温度を常温に保持して上記高周波放電を所定の時間行った。その結果、In含有粒子及びSn含有粒子が酸素とともに内部層の表面上に堆積して、表面層が形成された。

【0058】こうして、ガラス基板の表面上に、内部層及び表面層からなるITO膜が形成された。そのITO膜のシート抵抗を4端子法により測定した結果、 $4\sim 5\Omega/\square$ の値が得られた。また、その面粗度を面粗度計で測定した結果、 $4\sim 5\text{nmRz}$ の値が得られた。従って、本実施例で形成されたITO膜は、シート抵抗及び面粗度のいずれもが小さなものであることがわかった。

【EL素子の製造】本実施例では、図3に示される有機EL素子を製造した。この有機EL素子は、透明ガラスよりなる透明基板10と、透明電極層20と、有機EL層30と、背面電極層として働くA1板40と、A1板40以外の部分を真空下に密封する真空バックフィルム50とから構成されるものである。

【0059】透明電極層20は、実施例1のITO膜よりなる。有機EL層30は、MTDATAよりなる正孔輸送層32と、TPDよりなる発光層34と、Be<sub>2</sub>bq<sub>2</sub>よりなる電子輸送層36とから構成されている。透明導電層20及びA1板5は、それぞれリード線60、60を介して電気加圧器70に接続されている。この有機

EL素子は、次の手順で作製した。

【0060】先ず、透明基板10（厚さ $1.1\sim 1.5\text{mm}$ ）の表面上に透明電極層20を実施例1と同様の方法で一樣に所定の厚さで形成した。その一方で、トリフェニルアミンの4量体を $370^\circ\text{C}$ に加熱して、正孔輸送層3の溶融物を調製した。この溶融物を、上記のように表面処理がなされた透明導電層2の表面に塗布し、冷却して固化させ、正孔輸送層32を所定の厚さで形成した。

【0061】次に、蛍光体粉末、有機バインダ及び溶剤を用意し、それらを混合して発光層用合剤を調製した。蛍光体粉末には、主としてZnS及びCuからなる粒子の粉末を用いた。有機バインダには、シアノエチルセルロース及びシアノエチルサッカロースが混合されてなるものを用いた。溶剤にはジメチルホルムアミドを用いた。発光層用合剤をドクターブレード法などにより、正孔輸送層32の表面に塗布し、よく乾燥させて発光層34を所定の厚さで形成した。

【0062】この発光層34の表面に、電子輸送層を真空蒸着法により所定の厚さで形成した。この電子輸送層36の表面にA1板40を重ね合わせて接着した。透明電極層20及びA1板40にリード線60、60を接続し、有機EL層30を真空バックフィルム50で真空下に密封して、有機EL素子を完成した。

【0063】この有機EL素子の消費電力は極めて小さいものであった。また、この有機EL素子の輝度半減時間を測定した結果、この有機EL素子は長寿命であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のITO膜を模式的に示す断面図である。

【図2】 実施例1のITO膜を模式的に示す断面図である。

【図3】 実施例のEL素子を模式的に示す断面図である。

【図4】 従来のEL素子で生じていた問題を模式的に示す断面図である。

【図5】 ITO膜の配向度F(400)とその比抵抗との関係を示すグラフである。

【図6】 図5に示されるITO膜のX線回折図を示す図である。

【図7】 図5に示されるITO膜のX線回折図を示す図である。

【図8】 成膜雰囲気中の酸素量含有量と、その結果形成されたITO材の各結晶の(400)面の面間隔のずれ量との関係を示すグラフである。

【図9】 図8に示される面間隔のずれ量を説明する模式図である。

【図10】 ITO膜の成膜における成膜温度と、その結果形成されたITO膜の比抵抗との関係を示すグラフ

である。

【図11】 ITO膜の比抵抗とその面粗度との関係を示すグラフである。

【図12】 ITO膜の面粗度と、そのITO膜を用いた有機EL素子の輝度半減時間との関係を示すグラフである。

【図13】 実施例1において、ITO膜の成膜におけ

る成膜時間と、基板温度と関係を示すグラフである。

【符号の説明】

10：ガラス基板

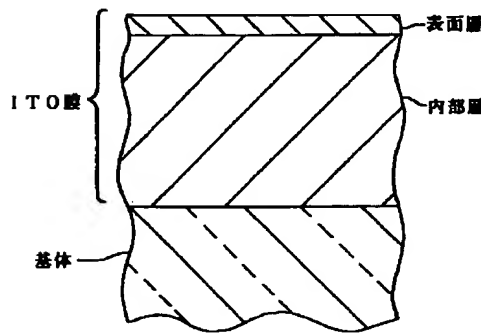
20：透明電極層

30：有機EL層 32正孔輸送層 34：発光層 3

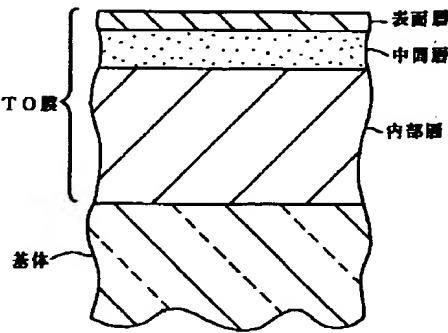
6：電子輸送層

40：Al板（背面電極層）

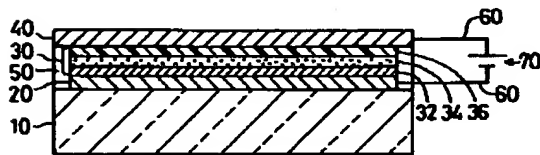
【図1】



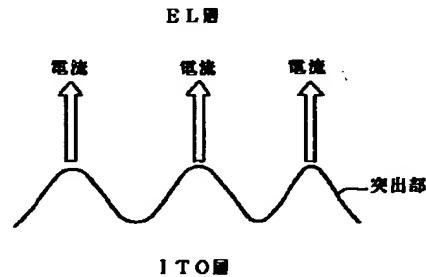
【図2】



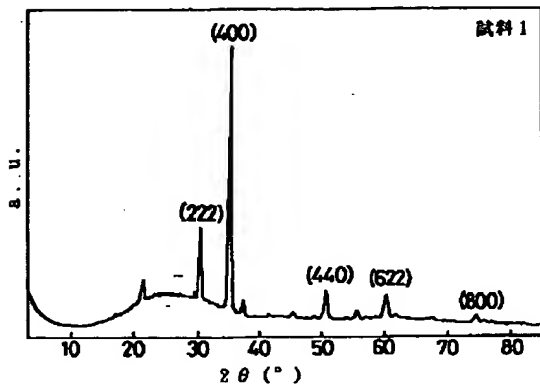
【図3】



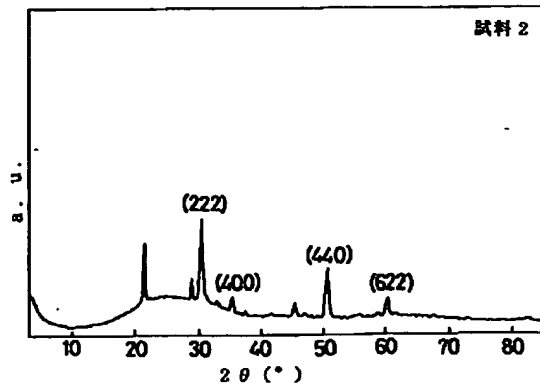
【図4】



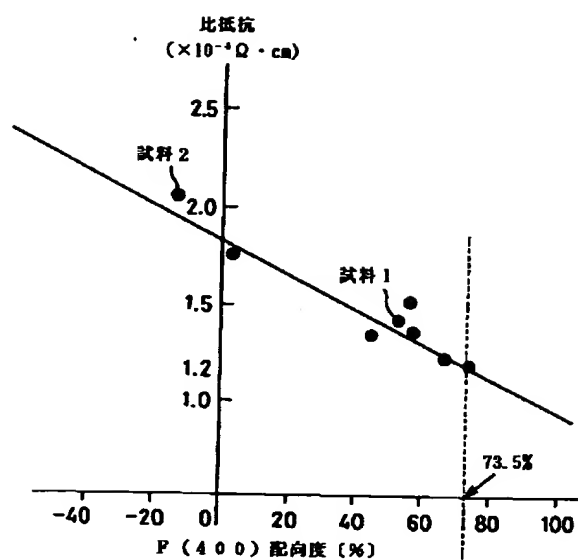
【図6】



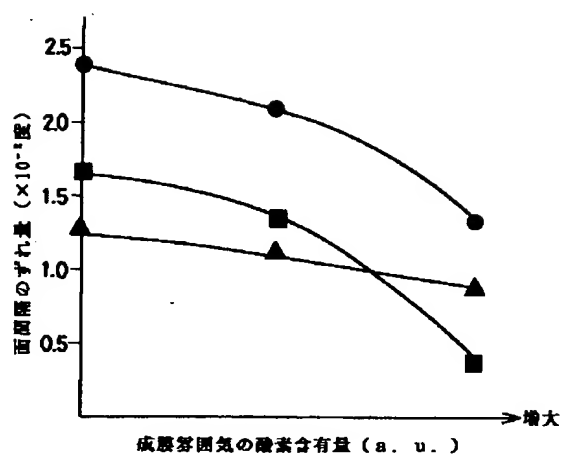
【図7】



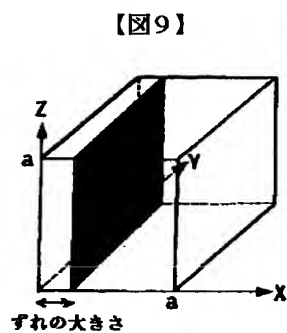
【図5】



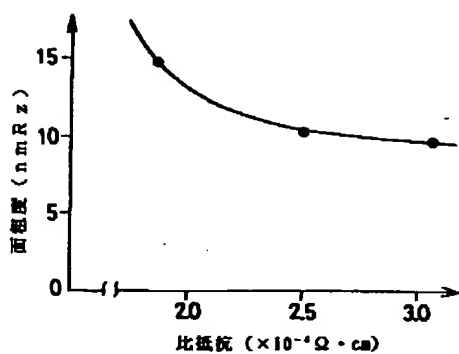
【図8】



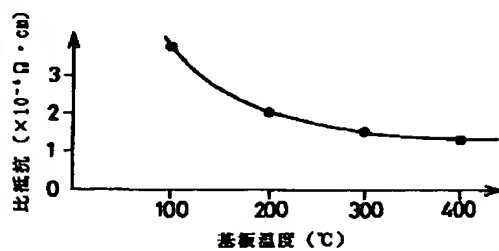
【図12】



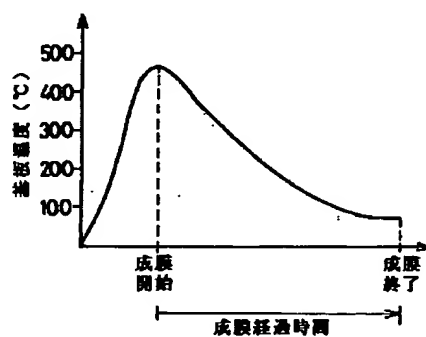
【図11】



【図10】



【図13】



PAT-NO: JP02000128698A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000128698 A

TITLE: ITO MATERIAL, ITO FILM AND ITS FORMATION, AND EL  
ELEMENT

PUBN-DATE: May 9, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MURAYAMA, KIMIMASA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP10301368

APPL-DATE: October 22, 1998

INT-CL (IPC): C30B029/22, H01B001/08 , H01B005/14 , H01B013/00 ,  
H05B033/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the specific resistance and surface roughness of ITO(indium tin oxide) film be lowered and also to prepare EL elements showing longer life span and small electricity consumption.

SOLUTION: This ITO film comprises (A) an internal layer where crystal face of each crystal is oriented in the film thickness direction and (B) a surface layer where each crystal has not crystal face oriented in the film thickness direction and layer thickness is small. As the ITO film has small sheet resistance in both the internal and surface layers, the sheet resistance of the whole of film becomes small. The surface roughness becomes small. As EL

elements using the ITO film is difficult to be deteriorated, the elements have long life span. The electricity consumption of the elements in electrode layer becomes small.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO